第 27 卷 第 3 期 2015年 5 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.3 May 2015

络合剂对次磷酸钠印制线路板化学镀铜的影响

申晓妮[1,2] 路 妍[1,2] 任凤章[1,2] 赵冬梅[1] 纪碧碧[1] 王永志[1]

1. 河南科技大学材料科学与工程学院 洛阳 471003;
2. 河南省有色金属材料重点实验室 洛阳 471003

摘要: 针对以次磷酸钠为还原剂的印制线路板 (PCB) 化学镀铜体系,探讨了络合剂乙二胺四乙酸二钠 (EDTA·2Na) 和酒石酸钾钠对次磷酸钠化学镀速和镀液稳定性的影响,使用线性扫描和循环伏安法研究其电化学行为。结果表明,EDTA·2Na和酒石酸钾钠均能稳定化学镀铜液,改善镀层质量,前者降低化学镀速,后者对化学镀速先增大后降低,其适宜浓度分别为12和9.6 g/L。随着络合剂EDTA·2Na浓度增加,铜阴极还原峰电流逐渐减小,次磷酸钠阳极氧化影响不明显。随着酒石酸钾钠浓度增加,铜阴极还原峰和次磷酸钠阳极氧化峰电流均先增大后减小。

关键词: EDTA·2Na 酒石酸钾钠 次磷酸钠 PCB 化学镀铜
中图分类号: TQ153.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)03-0269-04

Effect of Complex Agents on Electroless Cu-plating on PCB with a Bath Containing Sodium Hypophosphite

SHEN Xiaoni[1,2], LU Yan[1,2], REN Fengzhang[1,2], ZHAO Dongmei[1], JI Bibi[1], WANG Yongzhi[1]

1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;
2. Henan Key Laboratory of Advanced Nonferrous Metal Materials, Luoyang 471003, China

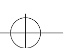
Abstract: The influence of complex agents (edetate disodium, potassium sodium tartrate) on the stability of the bath containing sodium hypophosphite and the electroless Cu-plating rate was investigated. Then, the electrochemical properties of the Cu-coating were examined by means of linear sweep and cyclic voltammetry. The results show that with addition of EDTA·2Na, the cathodic reduction peak current increases and the anodic oxidation peak current changes less; with the increase of potassium sodium tartrate the cathodic reduction peak current and anodic oxidation peak current first increases and then decreases; both of EDTA·2Na and potassium sodium tartrate can improve the stability of electroless plating bath and the quality of Cu coatings, of which the former reduced, while the later increased initially and then decreased the plating rate; correspondingly the appropriate dosages are 12 and 9.6 g/L, respectively for the two complex agents.

Key words: EDTA·2Na, potassium sodium tartrate, sodium hypophosphite, PCB, electroless copper plating

1 前言

印制线路板 (PCB) 是电子产品的关键电子互连件,被称为“电子系统产品之母”。而孔金属化又是PCB制造工艺的核心环节[1-3],随着近代电子工业的飞速发展,也对PCB化学镀铜工艺提出了更高的要求[4-6]。目前PCB化学镀铜在实际生产中使用最广泛的是以甲醛为还原剂的体系,然而甲醛本身挥发

定稿日期: 2014-07-22
基金项目: 国家自然科学基金项目 (50771042),河南省科技创新人才计划项目 (104100510005) 和河南省基础与前沿技术研究计划项目 (092300410064) 资助
作者简介: 申晓妮,女,1982年生,硕士
通讯作者: 申晓妮,E-mail: shen135@163.com,研究方向为电化学与材料表征
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.204



性强、毒性大，且其稳定性较差，在多个国家和地区已被限制使用。寻找新的还原剂替代甲醛成为目前研究化学镀铜的热点[7-11]，其中以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜工艺参数范围宽，镀液稳定性好，无毒，有可能取代甲醛化学镀铜[12]。目前，国内对次磷酸钠体系的PCB化学镀铜的研究大都限于添加剂的影响[13,14]，而络合剂在该体系中的作用研究少见报道。本文重点研究了络合剂EDTA·2Na和酒石酸钾钠对次磷酸钠化学镀铜速率和稳定性的影响及其电化学行为。

2 实验方法

将基片PCB制成4 cm×4 cm试片，首先进行预处理。在65 ℃下用体积分数为8%的碱性清洗除油剂除油5 min；35 ℃下在体积分数为8%的H_2O_2溶液和体积分数为8%的H_2SO_4溶液中粗化5 min；35 ℃下在预浸液中 (8%的HCl，200 g/L NaCl) 预浸5 min；30 ℃下在胶体钯溶液 (0.03 g/L $PdCl_2$) 中活化7 min；30 ℃下在体积分数为10%的解胶液 (10%HCl) 中解胶1 min。

上述预处理之后的基材浸入到化学镀铜液中施镀，施镀液组分及工艺条件为：$CuSO_4\cdot5H_2O$ 9 g/L、次磷酸钠30 g/L，HCHO 3 mL/L，硫酸镍0.8 g/L，α-α'联吡啶10 mg/L，马来酸10 mg/L，L-精氨酸0.1 mg/L，TEA 1 mL/L，EDTA·2Na浓度分别为8，12，16，20和24 g/L、酒石酸钾钠浓度分别为2.4，6，9.6，12和4.4 g/L、pH值为12.5，温度为65 ℃，施镀时间20 min。采用称重法计算化学镀速，计算公式为

$$v=\Delta m\cdot10^4/(\rho\cdot A\cdot t) \tag{1}$$

式中，v为化学镀速，μm·h^{-1}；Δm为镀片增重，g；ρ为镀铜层密度，g·cm^{-3}；A为镀层面积，cm^2；t为施镀时间，h。

取配制好的化学镀液放入到H-型电解槽中，在PGSTAT 128N电化学工作站上采用三电极体系进行阴极和阳极极化曲线测试。工作电极为直径1 mm的Cu丝，辅助电极为大面积Pt片，参比电极为饱和甘汞电极，每次测试前，将工作电极分别置于丙酮溶液中浸泡30 s，以除去电极表面油污 (脱脂)，浸入稀盐酸 (0.1 mol/L) 中浸泡30 s，以除去电极表面无机污染物 (活化)，酒精洗去污渍，蒸馏水冲洗。

3 结果与讨论

3.1 EDTA· 2Na对化学镀铜的影响

3.1.1 对化学镀速及镀液稳定性的影响　在本实验条件下，当酒石酸钾钠浓度为9.6 g/L时，加入不同浓度的EDTA·2Na至化学镀铜溶液中，其浓度对镀层沉积速率的影响如图1所示。

由图1可知，随着EDTA·2Na浓度的增加，化学镀速逐渐降低。当EDTA·2Na浓度为8 g/L时，镀液浑浊，施镀后镀液彻底分解，稳定性差，镀层色泽较暗；当其加入量为12 g/L时，镀层均匀，色泽光亮，施镀后镀液未见明显分解，镀液稳定性较好。由此可知，EDTA·2Na能降低化学镀速，改善镀层质量。

其在镀液中发生如式 (2) 的反应，由反应式可见EDTA·2Na主要起络合Cu^{2+}的作用。

$$Cu^{2+}+[H_2EDTA]^{2-}=[CuEDTA]^{2-}+2H^+ \tag{2}$$

当EDTA·2Na盐浓度较大 (大于12 g/L) 时，络合剂过多的络合了镀液中的Cu^{2+}而造成参与化学镀铜的Cu^{2+}浓度过低，镀速减慢。因此，综合考虑下EDTA·2Na适宜的浓度为12 g/L。

3.1.2 对镀液电化学性能的影响　当硫酸镍0.8 g/L，α-α'联吡啶10 mg/L，L-精氨酸0.1 mg/L，TEA 1 mL/L，马来酸10 mg/L，EDTA·2Na浓度为12 g/L，酒石酸钾钠浓度为9.6 g/L，pH值为12.5，在此基础上及加入9 g/L硫酸铜之后分别测试溶液循环伏安曲线，结果如图2所示。

由图2可知，空白曲线 (不含Cu^{2+}) 上，阴极电位扫描至−1.3 V左右电极表面析氢，电流急升，此过程与析氢有关。在含有Cu(II) 的循环伏安曲线上，在电位−1.1 V左右出现新的阴极还原峰 (a)。对比可知，峰与$CuSO_4\cdot5H_2O$有关，即Cu^{2+}还原生成Cu的还原峰。

在上述溶液成分基础上，加入不同浓度的EDTA·2Na，在25 ℃及扫描速率为10 mV/s下测试溶液阴极极化曲线。在次磷酸钠30 g/L，硫酸镍0.8 g/L，α-α'联吡啶10 mg/L，L-精氨酸0.1 mg/L，TEA 1 mL/L，马来酸10 mg/L，EDTA·2Na浓度为12 g/L，酒石酸钾钠浓度为9.6 g/L，pH值为12.5，测试溶液阳极极化曲线，分别如图3和4所示。

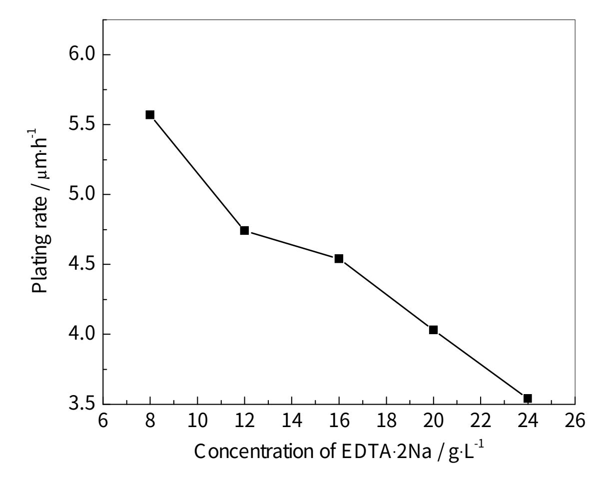


图1 EDTA·2Na浓度对化学镀速影响

Fig.1 Influence of EDTA·2Na concentration on plating rate

据图3可知，随着EDTA·2Na浓度增大，Cu(II)阴极峰电位正移，峰电流密度降低；EDTA·2Na盐浓度较低时，与络合剂结合的铜络合离子数量较少，游离Cu^{2+}浓度较高，因此阴极峰电流密度相对较高。

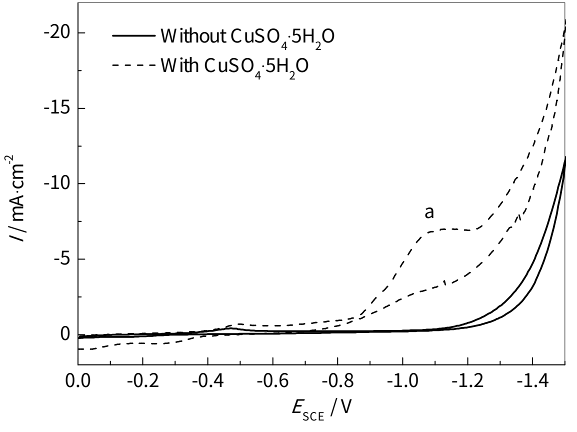


图2 含有添加剂和络合剂溶液的循环伏安曲线图

Fig.2 Cyclic voltammetry of solution with additives and complexing agents

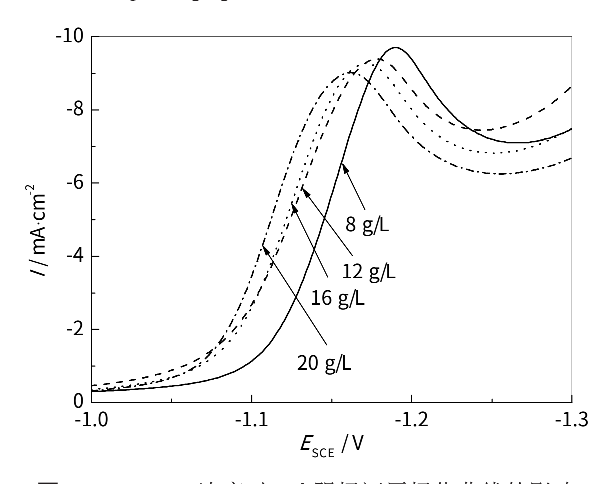


图3 EDTA·2Na浓度对Cu^{2+}阴极还原极化曲线的影响

Fig.3 Effect of EDTA·2Na concentration on cathodic polarization curves of Cu(II)

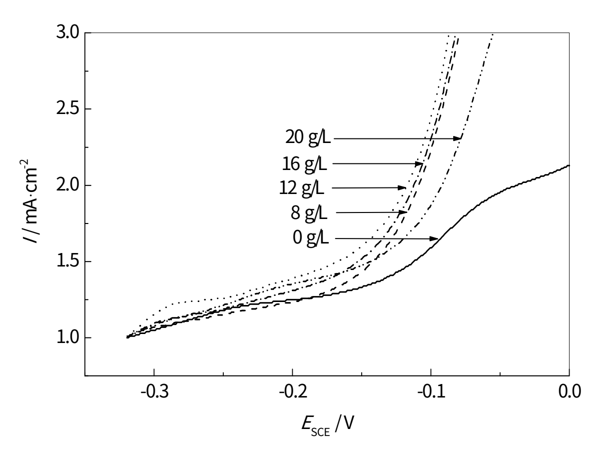


图4 EDTA·2Na浓度对次磷酸钠阳极氧化极化曲线的影响

Fig.4 Effect of EDTA·2Na concentration on anodic polarization curves of sodium hypophosphite

随着EDTA·2Na盐浓度的增加，游离Cu^{2+}浓度降低，因此阴极峰电流密度降低。这与图1所发现的随着EDTA·2Na浓度增大，化学镀速降低结果吻合。

由图4可知，随着EDTA·2Na浓度的增加，次磷酸钠阳极氧化峰电位 (−0.28 V附近) 无明显变化，峰电流先增大后减小，但影响不明显。在浓度为12 g/L时，峰电流密度达到最大值1.25 mA/cm^2。总体而言，EDTA·2Na对次磷酸钠的阳极氧化影响不明显。Lin等[15]曾经对EDTA·2Na作络合剂的甲醛化学镀铜体系进行过研究，结果认为，EDTA对甲醛的阳极氧化基本没有影响。

3.2 酒石酸钾钠对化学镀铜的影响

3.2.1 酒石酸钾钠对化学镀速及镀液稳定性影响　本文用K值，即酒石酸钾钠的质量与EDTA·2Na的质量比，来表示酒石酸钾钠和EDTA·2Na在溶液中的浓度关系。上述其他条件不变，EDTA·2Na盐的适宜浓度为12 g/L时，K值对镀速的影响如图5所示。

由图5可知，随着K值增大，化学镀速先增大后减小。实验中发现，当K值为0.2和0.5时，镀液加热至65 ℃后，变为蓝色浑浊溶液，烧杯底部也有沉淀生成，镀液稳定性差，试片镀层红亮；当K值大于0.8时，镀层均匀细腻、色泽光亮、均匀，镀液稳定性较好，在施镀过程中容器底部无气泡冒出或者红色固体颗粒析出，但镀速逐渐减小。

其在溶液中的作用效果和EDTA·2Na盐相似，均是起络合剂作用。因此镀液中酒石酸钾钠浓度宜适中，以保持镀液中Cu^{2+}维持在一定值，既使施镀保持较高的镀速，也能保持镀液稳定。综合考虑，适宜的K值为0.8，酒石酸钾钠的最佳浓度为9.6 g/L。

3.2.2 电化学测试　上述3.1.2电化学实验条件不变，当EDTA·2Na盐含量为12 g/L时，溶液中分

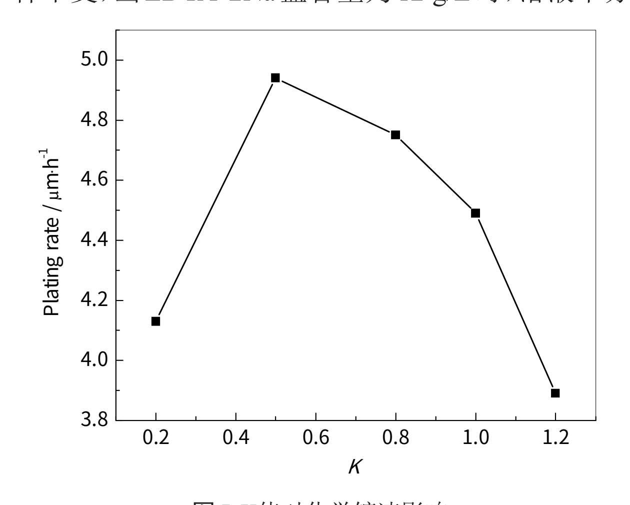


图5 K值对化学镀速影响

Fig.5 Influence of K value on plating rate

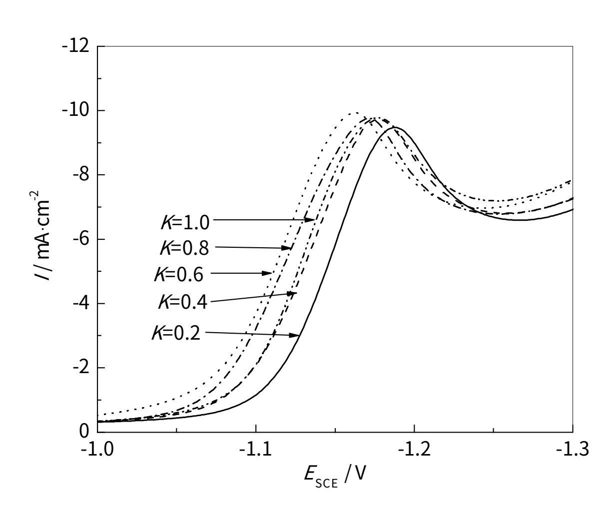


图6 *K*值对Cu^{2+}阴极还原极化曲线的影响

Fig.6 Effect of *K* values on cathodic polarization curves of Cu(II)

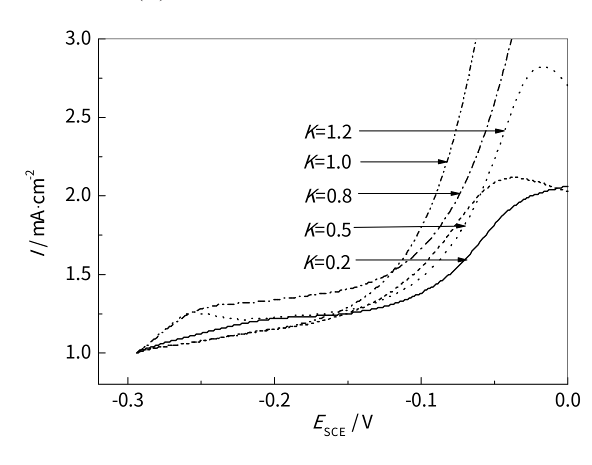


图7 *K*值对次磷酸钠阳极氧化极化曲线的影响

Fig.7 Effect of *K* value on anodic polarization curves of sodium hypophosphite

别加入不同浓度的酒石酸钾钠，即酒石酸钾钠与EDTA·2Na质量之比 (*K*) 分别为0.2、0.5、0.8、1.0和1.2时，所测得铜阴极还原极化曲线和次磷酸钠阳极氧化极化曲线分别如图6和7所示。

据图6可知，随着酒石酸钾钠浓度增大，Cu(II)还原峰电位正移，峰电流先增大后减小，当K值为0.8时，峰电流密度达到最大值10 mA/cm^2。这与图5所发现的随着*K*值增大，化学镀速先增大后减小规律吻合。当酒石酸钾钠浓度很低时，仅能起到消弱EDTA·2Na络合能力的作用，镀液中的络合物仍以CuY为主；当其浓度达到一定值后，酒石酸钾钠与Cu^{2+}形成稳定的络合物，镀液中就形成了混合络合物，从而提高了体系的综合络合物稳定性能，在阴极上反映为较高程度的极化度[16]。

由图7可知，随着酒石酸钾钠浓度的增大，次磷酸钠阳极氧化峰峰电位 (−0.28 V附近) 基本不变，但峰电流先增大后减小。当*K*值为0.8时，峰电流密度达到最大值1.28 mA/cm^2。总体而言，酒石酸钾钠对次磷酸钠的阳极氧化作用具有一定的促进作用。

4 结论

(1) EDTA·2Na和酒石酸钾钠均能稳定化学镀铜液并改善镀层外观质量，前者降低化学镀速，随着酒石酸钾钠浓度增大，化学镀速先增大后减小，其适宜的质量浓度分别为12和9.6 g/L。

(2) 络合剂EDTA·2Na抑制了Cu(II) 的阴极还原，对次磷酸钠阳极氧化无明显影响。随着酒石酸钾钠浓度增加，铜阴极峰电流先增大后减小，其对次磷酸钠的阳极氧化有一定促进作用。

参考文献

[1] 金鸿, 陈森. 印制电路技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2003
[2] 陈宏达. 印制电路孔金属化 [J]. 电子工艺技术, 2001, 22(3): 102
[3] 石萍, 李桂云. 对印制板孔金属化直接电镀工艺的评价 [J]. 电镀与精饰, 1999, 21(6): 15
[4] Li D P, Yang C L. Acidic electroless copper deposition on aluminum-seeded ABS plastics [J]. Surf. Coat. Technol., 2009, 203: 3559
[5] Wang G J, Wang D Z. Preparation and characterization of molybdenum powders with copper coating by the electroless plating technique [J]. Rare Met., 2008, 27(4): 434
[6] Lee C Y, Won C M, Jung S B. Surface finishes of rolled copper foil for flexible printed circuit board [J]. Mater. Sci. Eng., 2008, A483/484(15): 723
[7] 甘雪萍, 仵亚婷, 刘磊等. 以次磷酸钠为还原剂涤纶织物化学镀铜研究 [J]. 功能材料, 2007, 38(5): 782
[8] Liu R, Zong W S, Gao C Z, et al. New and clean strategy for the determination of Cu^{2+} in electroless copper plating baths [J]. Spectrochim. Acta, 2007, 68(1)A: 150
[9] 赵金花, 李志新, 王劭南等. 马来酸对次磷酸钠化学镀铜沉积行为的影响 [J]. 电镀与环保, 2009, 29(2): 35
[10] Sone M, Kobayakawa K, Saitou M, et al. Electroless copper plating using Fe-II as a reducing agent [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(2): 233
[11] Hommat T, Tamaki A, Nakai H, et al. Molecular orbital study on the reaction process of dimethylamine borane as a reductant for electroless deposition [J]. J. Electroanal. Chem., 2003, 559(1): 131
[12] 杨防祖, 杨斌, 黄令等. 次磷酸钠和甲醛为还原剂的化学镀铜工艺对比 [J]. 电镀与精饰, 2008, 30(8): 12
[13] Jun L, Harley H, Paul A K. The influence of 2,2'-dipyridyl on non-formaldehyde electroless copper plating [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(11): 1789
[14] 杨防祖, 吴丽琼, 黄令等. 以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜 [J]. 电镀与精饰, 2004, 26(4): 7
[15] Lin Y M, Yen S C. Effect of additives and chelating agents on electroless copper plating [J]. Appl. Surf. Sci., 2001, 178: 116
[16] 陈阵. $KNaC_4HCO_6$和EDTA双络合体系碱性镀铜工艺研究 [J]. 表面技术, 2011, 40(1): 73

